



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off enungsschrift
⑩ DE 42 05 329 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 C 217/08
D 06 P 1/32
D 06 P 3/08
A 61 K 7/13

②1 Aktenzeichen: P 42 05 329.3
②2 Anmeldetag: 21. 2. 92
④3 Offenlegungstag: 26. 8. 93

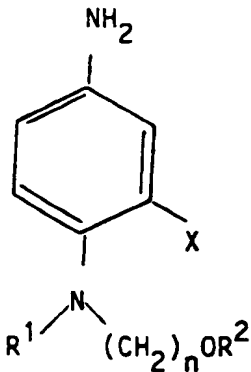
DE 42 05 329 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Rose, David, Dr., 4010 Hilden, DE; Lieske, Edgar,
4000 Düsseldorf, DE; Höffkes, Horst, Dr., 4000
Düsseldorf, DE

⑤4 p-Phenylendiaminderivate als Oxidationsfarbstoffvorprodukte

⑤7 p-Phenylendiaminderivate der allgemeinen Formel I



in der R¹ und R² unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen darstellen, X ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom ist und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist oder deren Salze, stellen interessante Oxidationsfarbstoffvorprodukte dar, die sich als Entwicklungskomponente gemeinsam mit üblichen Kupplerkomponenten zur Formulierung von Oxidationshaarfärbemitteln, insbesondere zur Erzeugung von Farbnuancen im Rubin- bis Blau-Bereich, eignen.

DE 42 05 329 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von p-Phenylendiaminderivaten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte, insbesondere als Entwicklerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln für Keratinfasern.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, Pelzen und Fellen spielen die sogenannten Oxidationshaarfärbemittel wegen ihren intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem wäßrigen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate und 4-Aminopyrazolonderivate eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden Metaphenylendiaminderivate, Dihydroxynaphthaline, Naphthole, Resorcinderivate, meta-Aminophenole und Pyrazolone verwendet.

Eine bestimmte Entwicklersubstanz kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden, trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklersubstanz zu der Vielzahl natürlicher Haarfarben zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige natürlich wirkende Haarfärbung zu erhalten. Daher besteht ständig Bedarf an neuen Entwicklerkomponenten.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Bei ihrer Anwendung in Haarfärbemitteln sollen sie bereits bei niedrigen Temperaturen unterhalb 40 °C ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, wobei keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenen Haar bestehen dürfen, und sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten; schließlich sollen sie die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

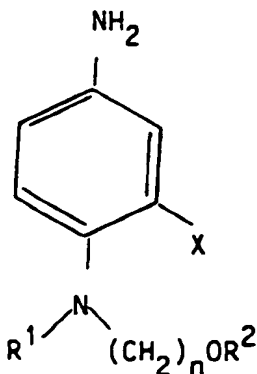
p-Phenylendiamin und Derivate dieser Verbindung sind zwar als Oxidationsfarbstoffvorprodukte seit langem bekannt. Viele dieser Verbindungen sind jedoch toxikologisch und dermatologisch bedenklich, da sie allergisierende Eigenschaften aufweisen. Es besteht daher ein hohes Interesse an Oxidationsfarbstoffvorprodukten, die einerseits intensive Farben mit hohen Echtheitseigenschaften ausbilden, andererseits aber in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sind.

Die deutsche Auslegeschrift DE 27 37 291 beschreibt N-(2-Alkoxyalkyl)-p-phenylendiaminderivate, wobei Alkoxy entweder Methoxy oder Ethoxy und Alkyl entweder Ethyl oder Propyl darstellen, als Entwicklerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln.

Auch in der US-Patentschrift 38 84 627 sind Oxidationsfärbemittel mit substituierten p-Phenylendiaminen beschrieben. Die Druckschrift beschreibt neben p-Phenylendiaminen mit tertiärer Aminogruppe und nicht substituiertem Benzolkern auch p-Phenylendiamine mit sekundärer Aminogruppe, deren Benzolkern obligatorisch mindestens einen Substituenten aufweist. Diese Verbindungstypen sind jedoch entweder mit Nachteilen hinsichtlich der Hautverträglichkeit behaftet oder sie sind zur Erzielung tieferer Haarfärbungen weniger geeignet.

Es wurde nun gefunden, daß durch die Verwendung von p-Phenylendiaminderivaten der Formel I als Entwicklerkomponente in Oxidationshaarfärbemitteln Haarfärbungen hinsichtlich Lichtechtheit, Wärmestabilität, Kaltwellechtheit und Egalisiervermögen deutlich verbessert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von p-Phenylendiaminderivaten der Formel I



I

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, X ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom ist und n eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 ist, oder deren Salzen als Vorprodukt zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

Ein besonders günstiges Färbeverhalten zeigen die Verbindungen der Formel I oder deren Salze, in denen R^1 und R^2 Methylgruppen sind und n gleich 2 ist. Die Verwendung dieser Verbindungen oder deren Salze als

Vorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen ist daher ein weiterer Erfindungsgegenstand.

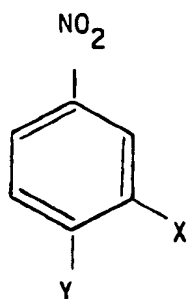
Die p-Phenylendiaminderivate der Formel I sind Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Typ der Entwickler-substanzen, d. h. sie vermögen unter der Einwirkung von Oxidationsmitteln Farbstoffe auszubilden. In Gegen-wart von Kupplersubstanzen werden jedoch besonders brillante und intensive Farben gebildet. Als Kupplersub-stanzen eignen sich vor allem Verbindungen wie z. B. α -Naphthol, Ortho-kresol, Meta-kresol, 2,6-Dimethylphe-nol, 2,5-Dimethylphenol, Brenzcatechin, Pyrogallol, 1,5- bzw. 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphe-nol, Meta-aminophenol, 2,4-Diaminoanisol, Meta-toluylendiamin, Resorcin, Resorcinmonomethylether, Meta-phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1-Amino-3-nitrobenzol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methylresorcin, 2,4-Diaminophenol.

Mit diesen und anderen bekannten Kupplersubstanzen bilden die p-Phenylendiaminderivate der Formel I ein breites Spektrum von Farbnuancen, von denen besonders diejenigen, die im Rubin- bis Blau-Bereich liegen, aufgrund ihrer guten Echtheitseigenschaften hervorzuheben sind. Die erfindungsgemäßen p-Phenylendiaminde-ri-vate der Formel I eignen sich daher hervorragend zur Verwendung als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-typ in Haarfärbemitteln.

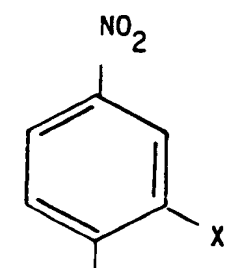
Die p-Phenylendiaminderivate der Formel I können entweder als solche oder in Form ihrer wasserlöslichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. als Hydrochloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propio-nate, Lactate oder Citrate eingesetzt werden.

Die meisten Verbindungen der Formel I sind bereits bekannt, diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen R^1 und R^2 Methylgruppen sind, n gleich 2 ist und X ein Fluoratom oder ein Chloratom darstellt, und deren Salze sind neu; sie sind daher selbst Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

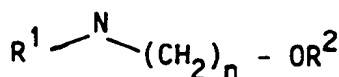
Auch das Verfahren zu ihrer Herstellung ist ein Gegenstand der Erfindung. Man setzt dazu nach an sich literaturbekannten Syntheseverfahren Methyl-2-methoxyethylamin ($\text{CH}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-OCH}_3$) mit einem Nitro-benzolderivat der Formel II um, wobei Y ein Fluoratom darstellt, wenn X ein Wasserstoff- oder ein Fluoratom ist und Y ein Chloratom darstellt, wenn X ein Chloratom ist, und überführt dann in dem Reaktionsprodukt der Formel III die Nitrogruppe durch katalytische Hydrierung in die Aminogruppe.



II



III



Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorpro-dukten in einem kosmetischen Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte p-Phenylendiaminderivate der Formel I, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen darstellen, X ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom ist und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, oder deren Salze als Entwicklerkomponente in einer Menge von 0,05 bis 10 mMol pro 100 g des Haarfärbemittels und gegebenenfalls übliche Kupplerkomponenten enthalten.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Entwicklerstsubstanzen und die Kupplersubstanzen im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt, ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvor-produkte ist jedoch nicht nachteilig, so daß Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhält-nis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 eingesetzt werden können.

Es ist aber nicht erforderlich, daß die Verbindung der Formel I einheitliche Verbindungen sind. Vielmehr können auch Gemische von Verbindungen der Formel I oder auch Gemische von Verbindungen der Formel I mit üblichen Entwicklersubstanzen zum Einsatz kommen.

Zur Modifikation der Haaranfärbung können den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln auch bekannte direktziehende Haarfarbstoffe z. B. Nitrophenylendiaminderivat, Antrachinonfarbstoffe oder Indophenole zugesetzt werden.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte und gegebenenfalls direktziehende Haarfarbstoffe, in einen wäßrigen kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

10 Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olephinsulfonate, Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolamide sowie Verdickungsmittel, wie z. B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfümöle und haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothersäure und Cholesterin.

15 Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

20 Besonders geeignet als Träger ist ein Gel mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt Ammoniumoleat, oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 bis 25 Gew.-% einer Fettkomponente mit 0,5 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, ampholytischen oder zwitterionischen Tenside.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt.

25 Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen, bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein aufhellender Effekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat, sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsprodukten mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

30 Bevorzugt wird eine Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten und Träger vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen.

35 Besonders bevorzugt ist die Anwendung des Haarfärbemittels in einem schwach alkalischen Milieu, die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Herstellungsbeispiele

45 Synthese von N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-p-phenylendiamindihydrochlorid (Entwickler E1)

Stufe 1: N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-4-nitroanilin

50 Eine Mischung bestehend aus 7 g (0,05 Mol 4-Fluornitrobenzol), 3,8 g (0,028 Mol) Calciumcarbonat und 4,46 g (0,05 Mol) Methyl-2-methoxyethylamin in 80 ml Aceton wurde für vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren des Niederschlags wurde zur Trockene eingedunstet, das Öl wurde ohne Reinigung weiter verwendet.

Stufe 2: N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-p-phenylendiamindihydrochlorid

55 Das Öl aus Stufe 1 wurde in 200 ml Ethanol aufgenommen und in Gegenwart von ca. 0,5 g Pa/C bei ca. 20°C und 1 bar hydriert.

Nach beendeter H₂-Aufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde zur Trockene eingedunstet.

60 Farblose Kristalle, Schmelzpunkt: ab 178°C Zersetzung.

N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-2-chlor-p-phenylendiamindihydrochlorid (Entwickler E2)

Stufe 1: N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-2-chlor-4-nitroanilin

65 9,6 g (0,05 Mol) 3,4-Dichlornitrobenzol und 8,9 g (0,1 Mol) Methyl-2-methoxyethylamin wurden sieben Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml einer H₂O/HCl-Mischung hinzugegeben und 5 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das sogleich weiterverwendet

wurde.

Stufe 2: N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-2-chlor-p-phenylendiamindihydrochlorid

Analog Beispiel 1, Stufe 2.

Beige Kristalle, Schmelzpunkt: ab 150°C Zersetzung.

N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-2-fluor-p-phenylendiamindihydrochlorid (Entwickler E3)

Stufe 1: N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-2-fluor-4-nitroanilin

8,0 g (0,05 Mol) 3,4-Difluornitrobenzol und 8,9 g (0,1 Mol) Methyl-2-methoxyethylamin wurden sieben Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml einer H₂O/HCl-Mischung hinzugegeben und 5 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben gelbe Kristalle, Schmelzpunkt: 62 bis 63°C.

Stufe 2: N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)-2-fluor-p-phenylendiamindihydrochlorid

Analog Beispiel 1, Stufe 2.

Beige Kristalle, sehr hygroskopisch.

2. Anwendungsbeispiel

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbecreme-Emulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C ₁₂₋₁₄	10,0 g	
Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 EO-sulfat, Na-Salz (28%ig)	25,0 g	
Wasser	60,0 g	
Entwicklerkomponente E (E1 – E3)	7,5 mMol	30
Kupplerkomponente K (K1 – K9)	7,5 mMol	
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0 g	
Konzentrierte NH ₃ -Lösung	bis pH = 9,5	
Wasser	ad 100 g	35

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt, nach Zugabe der Entwicklerkomponenten und des Inhibitors wurde zunächst die konzentrierte Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Als Entwicklerkomponenten wurden die erfindungsgemäßen Entwicklerkomponenten E1 bis E3 eingesetzt.

Als Kupplerkomponenten wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

Resorcin	K1	50
5-Amino-2-methylphenol	K2	
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	K3	
1-Naphthol	K4	
2-Chlor-3-amino-6-methylphenol	K5	
2,7-Dihydroxynaphthalin	K6	55
4-Chlor-5-amino-2-methylphenol	K7	
2,4-Dichlor-3-aminophenol	K8	
2-Methylresorcin	K9	60

Die erzielten Farbnuancen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

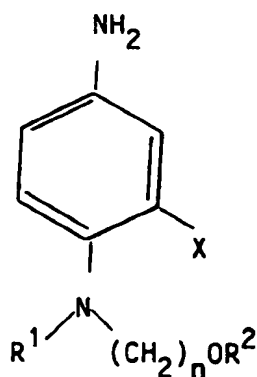
Tabelle 1

Entwicklerkomponenten Kupplerkomponenten Nuance des gefärbten Haares

5			
	E1	K1	dunkelviolett
	E1	K2	dunkelviolett
10	E1	K3	blauschwarz
	E1	K4	blauschwarz
	E1	K5	schwarzblau
15	E1	K6	bronzegrün
	E2	K2	graurubin
20	E2	K3	graublau
	E3	K3	graublau
25	E3	K5	magenta
	E3	K6	staubgrau
	E3	K7	rotbraun
30	E3	K8	grauviolett
	E3	K9	hellbraun

Patentansprüche

1. Verwendung von p-Phenylendiaminen der Formel I

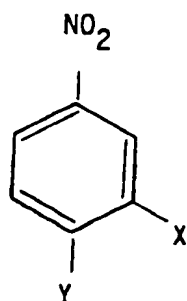


in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1—4 C-Atomen darstellen, X ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom ist und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, oder deren Salzen als Vorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen.

2. Verwendung von p-Phenylendiaminderivaten der Formel I oder deren Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Methylgruppen sind und n gleich 2 ist.

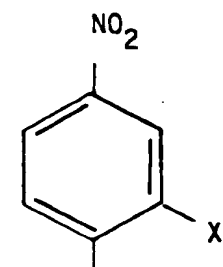
3. p-Phenylendiaminderivate der Formel I oder deren Salze, wobei R^1 und R^2 Methylgruppen sind, n gleich 2 ist und X ein Fluoratom oder ein Chloratom darstellt.

4. Verfahren zur Herstellung von p-Phenylendiaminderivaten der Formel I oder deren Salzen gemäß Anspruch 3, wobei R^1 , R^2 , n und X die gleiche Bedeutung wie in Formel I, Anspruch 3, haben, dadurch gekennzeichnet, daß man Methyl-2-methoxyethylamin mit einem Nitrobenzolderivat der Formel II

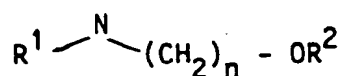


II

wobei Y ein Fluoratom darstellt, wenn X ein Wasserstoff- oder ein Fluoratom ist und Y ein Chloratom darstellt, wenn X ein Chloratom ist, umgesetzt und dann in dem Reaktionsprodukt der Formel III



III



die Nitrogruppe durch katalytische Hydrierung in die Aminogruppe überführt.

5. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem wäßrigen kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte p-Phenylendiaminderivate der Formel I nach Anspruch 1 bis 3 oder deren Salze als Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,05 bis 10 mmol pro 100 g des Haarfärbemittels und gegebenenfalls übliche Kupplerkomponenten enthalten sind.

- Leerseite -